

**19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

**Offenlegungsschrift**  
**DE 100 30 217 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 220/18**  
C 09 J 133/10

**DE 100 30 217 A 1**

21	Aktenzeichen:	100 30 217.3
22	Anmeldetag:	20. 6. 2000
43	Offenlegungstag:	3. 1. 2002

**71) Anmelder:**  
**Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE**

**(72) Erfinder:**  
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,  
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE; Losch, Martin,  
24306 Plön, DE

**56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:**

DE	43 40 297 A1
FR	27 15 653 A1
US	58 66 047
EP	06 21 326 B1
WO	99 31 144 A1
WO	98 01 478 A1

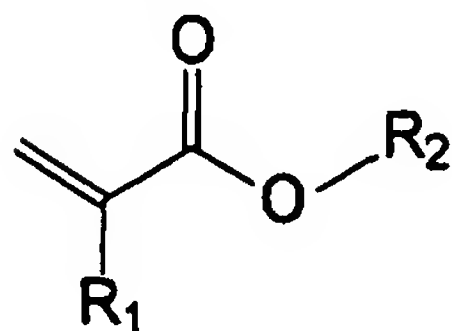
**ACS Symp.Ser.,2000,768 (Controlled/Living Radical Polymerization),S.278-296;  
J.Appl.Polym.Sci.,2000,75,7,S.938-944;  
Macromolecules,1999,32,21,S.6977-6980;  
Macromolecules,1998,31,16,S.5559-5562;  
Eur.Polym.J.,1995,31,1,S.67-78;**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

### ⑤ Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten

**57) Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten, dadurch gekennzeichnet, daß**

- das Monomergemisch zur Herstellung der Polyacrylate zu mindestens 70 Gew.-% aus mindestens einem acrylischen Monomeren der allgemeinen Formel



besteht, wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  und  $R_2 = H$  oder eine Alkylkette mit 1-20 C-Atomen ist,

- die Monomere unter Anwesenheit zumindest eines radikalischen Initiators über eine frei radikalische Polymerisation mit zumindest einem Thioester als Polymerisationsregler polymerisiert werden,
- das mittlere Molekulargewicht der Polyacrylate im Bereich von 250000 g/mol bis zu 1000000 g/mol liegt,
- die Molekulargewichtsverteilung der Polyacrylate  $M_w/M_n < 4$  ist.

**DE 100 30 217 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 250.000 g/mol und 1.000.000 g/mol und mit enger Molekulargewichtsverteilung.

5 [0002] Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel steigen. Hotmeltverfahren sind bereits für SIS-Klebmassen Stand der Technik. Dagegen werden Acrylathaftklebmassen immer noch zu großen Anteilen aus der Lösung verarbeitet. Hier bereitet ein zu hohes mittleres Molekulargewicht immer noch Probleme, da es zum einen zwar essentiell für eine hohe Scherfestigkeit ist, zum anderen aber die Fließviskosität stark ansteigen läßt, so daß sich Acrylathotmelts mit einem mittleren Molekulargewicht von > 1.000.000 g/mol nur schwer aus der Schmelze verarbeiten lassen.

15 [0003] Dagegen ist die Umsetzung von niedermolekularen Acrylathotmelts als Haftschmelzklebmassen bereits gelungen (BASF AG, z. B. UV 203 AC Resins). Hier werden Benzophenon- oder Acetophenonderivate als acrylierter Photoinitiator in die Acrylatpolymerkette eingebaut und anschließend mit UV-Strahlung vernetzt [US 5,073,611]. Dennoch ist die erzielbare Scherfestigkeit mit solchen Systemen noch nicht zufriedenstellend, wenn auch die Fließviskosität durch das geringe mittlere Molekulargewicht ( $\approx 250.000$  g/mol) relativ niedrig ist.

20 [0004] Für die Herstellung von höhermolekularen Acrylathaftklebmassen (mittleres Molekulargewicht zwischen 250.000 g/mol und 1.000.000 g/mol) benötigt man spezielle Polymerisationsverfahren. In Substanz kann nicht polymerisiert werden, da ab einem gewissen Zeitpunkt die Fließviskosität zu hoch wird und der Umsatz der Reaktion nur sehr gering ist. Die verbleibenden Restmonomere würden den Hotmeltprozeß stören. Daher werden Acrylatmonomere konventionell in Lösung polymerisiert und dann im Aufkonzentrationsextruder aufkonzentriert [EP 0621 326 B1].

25 [0005] Dennoch bereitet die Aufkonzentration dieser Acrylathaftklebmasse Probleme, da aus umwelttechnischen Gründen häufig Lösungsmittelgemische, wie z. B. Siedegrenzbenzin und Aceton, eingesetzt werden (Stand der Technik). Toluol steht im Verdacht, kanzerogen zu sein, und wird daher nicht mehr eingesetzt. Ein Lösungsmittelgemisch führt im Aufkonzentrationsprozeß zu keinem kontinuierlichen Siedepunkt, so daß das Lösemittel nur sehr schwer auf einen Anteil von unter 0,5% (Gewichtsprozent bezogen auf das Polymer) entzogen werden kann. Daher versucht man, Acrylate in nur einem Lösemittel und mit einem Regler zu polymerisieren. Der Regler erfüllt die Aufgaben, die Vergelung zu vermeiden, das mittlere Molekulargewicht herabzusetzen, die Exothermie in der Startphase abzufangen, die Molekulargewichtsverteilung herabzusetzen und dennoch einen hohen Umsatz zu gewährleisten.

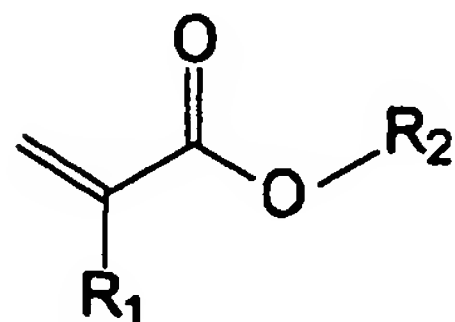
30 [0006] In der Regel werden als Regler Thiole, Alkohole oder Halogenide, wie z. B. Tetrabromkohlenstoff, eingesetzt [vgl. beispielsweise H.-G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig & Wepf Verlag Basel, 5. Auflage, 1990]. Die Verwendung von Halogeniden als Regler nimmt allerdings aus umwelttechnischen Gründen beständig ab. Thiole und Alkohole eignen sich als Regler und setzen – je nach Konzentration – das mittlere Molekulargewicht des Polymers deutlich herab, führen aber zu einer deutlichen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Dies ist für Acrylathaftklebmassen unerwünscht, da Polyacrylate mit zu niedrigem Molekulargewicht die Kohäsion stark herabsetzen und Polyacrylate mit sehr hohem Molekulargewicht die Schmelzviskosität für die Verarbeitung als Hotmelt erschweren.

40 [0007] In den letzten Jahren wurde dagegen ein neues Polymerisationsverfahren entwickelt, welches erlaubt, eine Vielzahl von Polymeren mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen (Macromolecules, 1999, 32, 5457–5459; WO 98/01478). Die dort beschriebenen Polymere haben jedoch durchweg ein niedriges mittleres Molekulargewicht (< 200.000 g/mol). Weiterhin liegt der Umsatz in allen Fällen deutlich unter 90%. Sowohl der verbleibende Anteil an Restmonomeren als auch das geringe mittlere Molekulargewicht lassen einen Einsatz im Hotmeltprozeß und die Verwendung als Haftklebmassen nicht zu.

45 [0008] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylatmassen mit ausreichend hohen mittleren Molekulargewichten zur Verfügung zu stellen, so daß diese als Haftklebmassen verwendet werden können, wobei jedoch die Verarbeitbarkeit im Heißschmelzprozeß gewährleistet bleiben soll, indem ein hoher Umsatz der Polymerisation bei einer engen Molekulargewichtsverteilung erzielt wird.

50 [0009] Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar durch ein Verfahren, wie es im Hauptanspruch beschrieben ist. Die Unteransprüche beschreiben Weiterentwicklungen dieses Verfahrens sowie Anwendungen der nach diesem Verfahren hergestellten Polyacrylate.

[0010] Dementsprechend betrifft der Anspruch 1 ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten, bei welchem das Monomergemisch zur Herstellung der Polyacrylate zu mindestens 70 Gew.-% aus mindestens einem acrylischen Monomeren der allgemeinen Formel



besteht, wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  und  $R_2 = H$  oder eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen ist, die Monomere bei Anwesenheit zumindest eines radikalischen Initiators über eine freie radikalische Polymerisation mit zumindest einem Thioester als Polymerisationsregler polymerisiert werden, die Polymerisation derart durchgeführt wird, daß das mittlere Molekulargewicht der Polyacrylate im Bereich von 250.000 g/mol bis zu 1.000.000 g/mol liegt und die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n < 4$  ist.

65 [0011] Als radikalische Initiatoren für die freie radikalische Polymerisation können alle für Acrylate hierfür bekannten üblichen Initiatoren eingesetzt werden. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der

Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60–147, beschrieben. Diese Methoden können in Analogie angewendet werden. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante werden die Initiatoren in mehreren Stufen hinzugegeben, so daß der Umsatz auf über 90% gesteigert wird. Der in dem Polymer verbleibende Restmonomergehalt kann so auf unter 10 Gew.-% abgesenkt werden; durch einen geringen Restmonomergehalt werden die Eigenschaften des Polyacrylates in Hinblick auf die Weiterverarbeitung im Hotmeltprozeß erheblich verbessert.

[0012] Die zu Beginn eingesetzten Initiatoren werden dabei bevorzugt derart gewählt, daß sie eine geringe Tendenz zur Ausbildung von Seitenketten in den Polymeren aufweisen, ihre Pfropfwirksamkeit liegt bevorzugt unter einem Wert von  $\epsilon < 5$  bei der Temperatur des Reaktionsgemisches bei Zugabe des Initiators.

[0013] Die absolute Pfropfwirksamkeit (Crosslink-Effizienz) ist definiert als die Zahl der chemischen Seitenkettenbildungen pro 100 Mol-Einheiten an zersetztem Initiator. In Analogie zu von Drumpt und Oosterwijk [Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition 14 (1976) 1495–1511] läßt sich ein Wert für diese Zahl durch Bestimmung der Dimeren in einer definierten Lösung des Initiators angeben, siehe auch DE 43 40 297 A1:

Eine genau 0,1 molare Lösung des Initiators wird in n-Pentadecan unter He-Atmosphäre zersetzt. Die Reaktionszeit wird so gewählt, daß sie dem Zehnfachen der bei der gewählten Temperatur gegebenen Halbwertszeit des jeweiligen Initiators entspricht. Dadurch ist ein praktisch vollständiger Zerfall des Initiators gewährleistet. Anschließend wird der Anteil an entstandenem dimeren Pentadecan mittels GLC gemessen. Der prozentuale Anteil  $\epsilon$  wird als Maß für die Pfropfwirksamkeit angegeben. Üblicherweise wählt man die Reaktionstemperatur so, daß die Halbwertszeit des zu prüfenden Initiators bei dieser Temperatur 15 min beträgt.

[0014] Hohe  $\epsilon$ -Werte für die Pfropfwirksamkeit bedeuten eine hohe Tendenz des Initiators, bei der Polymerisation Seitenketten zu bilden, kleine  $\epsilon$ -Werte resultieren hingegen in bevorzugt linearen Polymeren.

[0015] In einer bevorzugten Vorgehensweise des Verfahrens sieht der Verfahrensablauf wie folgt aus:

- Als Reaktionslösung wird eine zumindest 50%ige Lösung der Monomere unter Zusatz des Initiators bzw. der Initiatoren und des Thioesters bzw. der Thioester eingesetzt,
- in einem Temperaturbereich von 50°C bis 90°C wird die radikalische Polymerisation durchgeführt,
- während der Polymerisation wird mindestens einmal mit einem Initiator für radikalische Polymerisationen mit geringer Tendenz zur Seitenkettenbildung (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon < 5$  bei der aktuellen Reaktionstemperatur) nachinitiiert,
- gegebenenfalls wird die Reaktion durch Verdünnung der Reaktionslösung je nach Viskosität des Polymerisats gesteuert,
- eine kontrollierte Nachinitiation findet mit bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, eines Initiators mit erhöhter Tendenz zur Seitenkettenbildung (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon > 10$  bei der aktuellen Reaktionstemperatur) statt,
- wobei die Polymerisation bis zu einem Umsatz  $> 90\%$ , bevorzugt  $> 95\%$  durchgeführt wird.

[0016] Bevorzugte Initiatoren mit einem geringen  $\epsilon$ -Wert ( $\epsilon < 5$ ) sind solche, deren Radikale wegen ihres geringen Energiegehaltes keine oder nur selten Wasserstoffabstraktion an den Polymerketten verursachen. Bevorzugt werden hier zum Beispiel Azo-Initiatoren wie Azoisobuttersäuredinitril oder dessen Derivate, beispielsweise 2,2-Azobis-(2-methylbutyronitril) (Vazo67, DuPont), verwendet.

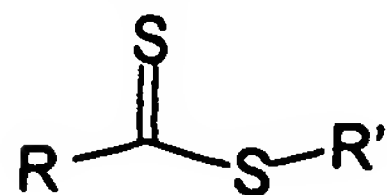
[0017] Initiatoren mit einer hohen Seitenkettenbildungstendenz (hoher  $\epsilon$ -Wert  $> 10$ ) liefern bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hohe Pfropfausbeuten. Besonders bevorzugt werden hier Bis-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxidicarbonat (Perkadox 16, Akzo Chemie), Dibenzoylperoxid oder dergleichen eingesetzt.

[0018] Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser durchgeführt werden. Als Lösemittel für die Polymerisation können alle für radikalische Polymerisationen üblicherweise verwendeten oder geeigneten Lösemittel eingesetzt werden, insbesondere bieten sich Aceton, Essigester, Benzin, Toluol oder beliebige Gemische aus diesen Lösemitteln an.

[0019] Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz, Temperatur und Initiierung – zwischen 6 und 48 h.

[0020] Die hergestellten haftklebenden Polyacrylate haben ein mittleres Molekulargewicht zwischen 250.000 und 1.000.000 g/mol, wobei das mittlere Molekulargewicht durch SEC oder GPC gemessen wird. Die hergestellten (Co)Polymere besitzen generell eine geringere Molekulargewichtsverteilung als die analog mit konventionellen Reglern durchgeführten Polymerisationen. Die Polydispersität kann auf einen Wert von weniger als 4 herabgesetzt werden. Durch die geringe Molekulargewichtsverteilung sinkt die Fließviskosität der Haftklebmasse, und der Schmelzhaftkleber läßt sich bedeutend einfacher als Hotmelt verarbeiten (geringere Temperatur zum Aufschmelzen erforderlich, höherer Durchsatz für die Aufkonzentration).

[0021] In einer besonders bevorzugten Variante des erfinderischen Verfahrens werden als Thioester Verbindungen der folgenden allgemeinen Strukturformel

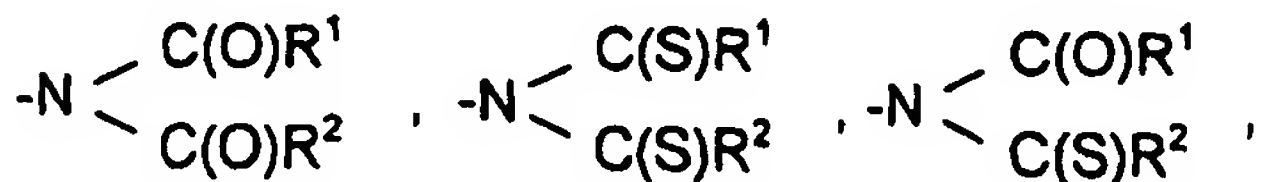


eingesetzt, wobei R und R' unabhängig voneinander gewählt sind und R ein Rest aus einer der Gruppen i) bis iv) und R' ein Rest aus einer der Gruppen i) bis iii) ist:



i)  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl-,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkynyl-, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterocyclen,

ii)  $-NH_2$ ,  $-NH-R^1$ ,  $-NR^1R^2$ ,  $-NH-C(O)-R^1$ ,  $-NR^1-C(O)-R^2$ ,  $-NH-C(S)-R^1$ ,  $-NR^1-C(S)-R^2$ ,



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind

iii)  $-S-R^3$ ,  $-S-C(S)-R^3$ ,

wobei  $R^3$  ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) ist,

iv)  $-O-R^3$ ,  $-O-C(O)-R^3$ ,

wobei  $R^3$  ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) ist.

[0022] Als Regler werden demnach bevorzugt Dithioester und Trithiocarbonate eingesetzt.

[0023] Durch das derart gewählte Verfahren lassen sich die Haftklebmassen mit den gewünschten Haftklebeeigenschaften sehr gut herstellen.

[0024] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens werden als Monomere zusätzlich Vinylverbindungen mit einem Anteil bis zu 30 Gew.-% eingesetzt, insbesondere eine oder mehrere Vinylverbindungen gewählt aus der folgenden Gruppe:

Vinylester, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Nitrile ethylenisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

[0025] Als Beispiele für derartige Vinylverbindungen seien hier genannt Vinylacetat, N-Vinylformamid, Vinylpyridine, Acrylamide, Acrylsäure, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, Maleinsäureanhydrid, Styrol, ohne sich durch diese Aufzählung unnötig beschränken zu wollen. Weiterhin können alle weiteren Vinylverbindungen, welche unter die oben angeführte Gruppe fallen, eingesetzt werden, aber auch alle anderen Vinylverbindungen, die nicht in die oben genannten Verbindungsklassen fallen.

[0026] In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise bei dem erfinderischen Verfahren werden als Initiatoren, welche zu Beginn zu der Monomerlösung gegeben werden, solche mit geringer Tendenz zur Ausbildung von Seitenketten gewählt (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon < 5$  bei der jeweils vorliegenden Temperatur der Reaktionslösung). Die Initiatoren werden bevorzugt zu einem Anteil von 0,001–1 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, eingesetzt.

[0027] In einer weiteren vorteilhaften Variante des erfinderischen Verfahrens wird der Thioester mit einem Gewichtsanteil von 0,001%–5%, insbesondere von 0,025% bis 0,25% eingesetzt. Zudem ist es im erfinderischen Sinne sehr günstig, wenn das molare Verhältnis von freiem radikalischen Initiator zu Thioester im Bereich von 50 : 1 und 1 : 1, insbesondere zwischen 10 : 1 und 2 : 1 liegt.

[0028] Für die Verwendung der nach dem erfinderischen Verfahren hergestellten Polyacrylate als Haftklebmassen werden die Polyacrylate zur Optimierung optional mit zumindest einem Harz abgemischt. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

[0029] In einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung werden zu der Haftklebmasse ein oder mehrere Weichmacher, wie z. B. niedermolekulare Polyacrylate, Phthalate, Walöweichmacher oder Weichharze hinzudosiert. In einer bevorzugten Weiterentwicklung werden für Acrylathotmelts Phosphate/Polyphosphate eingesetzt.

[0030] Die Acrylathotmelts können des weiteren mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Harzen, Keimbildnern, Blähmitteln, Compoundierungsmitteln und/oder Beschleunigern abgemischt sein.

[0031] Weiterhin können sie mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Voll- oder Hohlglas(mikro)kugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikaten und Kreide versetzt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

[0032] Insbesondere für die Verwendung als Haftklebmasse ist es für das erfinderische Verfahren vorteilhaft, wenn das Polyacrylat bevorzugt aus der Lösung auf einen Träger oder auf ein Trägermaterial als Schicht aufgebracht wird.

[0033] Eine günstige Weiterentwicklung des erfinderischen Verfahrens liegt vor, wenn die wie im vorhergehenden beschrieben hergestellten Polyacrylate zu einer Polyacrylatmasse aufkonzentriert werden, deren Lösungsmittelgehalt 2 Gew.-% ist. Dieser Prozeß findet bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder statt. Die Polyacrylatmasse wird dann in einer günstigen Variante des Verfahrens als Heißschmelzmasse in Form einer Schicht auf einen Träger oder auf ein Trägermaterial aufgetragen.

[0034] Für die beiden soeben dargestellten Varianten des erfinderischen Verfahrens werden bevorzugt als Trägermaterialien, beispielsweise für Klebebänder, die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwendet. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

[0035] Es ist für die Verwendung als Haftklebmasse besonders günstig, die Polyacrylate nach der Beschichtung auf

den Träger oder auf das Trägermaterial zu vernetzen. Zur Herstellung der Haftklebebänder werden die oben beschriebenen Polymere hierzu optional mit Vernetzern abgemischt. Die Vernetzung kann in günstiger Weise thermisch oder durch energiereiche Strahlung, im letzteren Fall insbesondere durch Elektronenstrahlung oder nach Zugabe geeigneter Photoinitiatoren durch ultraviolette Strahlung hervorgerufen werden.

[0036] Bevorzugte unter Strahlung vernetzende Substanzen gemäß dem erfinderischen Verfahren sind z. B. bi- oder multifunktionelle Acrylate oder bi- oder multifunktionelle Urethanacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide. Eingesetzt werden können in sehr günstiger Weise ebenfalls Metall-Chelat-Verbindungen. Verwendet werden können hier aber auch alle weiteren, dem Fachmann geläufigen bi- oder multifunktionellen Verbindungen, die in der Lage sind, Polyacrylate zu vernetzen. Als Photoinitiatoren eignen sich bevorzugt Norrish-Typ I- und -Typ II-Spalter, wobei einige Beispiele für beide Klassen sein können Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Thioxanthon-, Triazin-, oder Fluorenonderivate, wobei diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit besitzt.

[0037] Im weiteren wird die Verwendung des nach dem erfinderischen Verfahren hergestellten Polyacrylates als Haftklebmasse beansprucht.

[0038] Insbesondere ist die Verwendung der wie beschrieben hergestellten Polyacrylathaftklebmasse für ein Klebeband von Vorteil, wobei die Polyacrylathaftklebmasse ein- oder beidseitig auf einem Träger aufgetragen sein kann.

#### Beispiele

#### Testmethoden

[0039] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen als auch generelle Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren.

#### 180°C Klebkrafttest (Test A)

[0040] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaftklebmasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg-Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

#### Scherfestigkeit (Test B)

[0041] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm · 13 mm (Länge · Breite). Anschließend wurde mit 2 kg Anpreßdruck das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei 80°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt, bei Raumtemperatur ein 1 kg- oder 2 kg-Gewicht. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

#### Restmonomergehalt (Test C)

[0042] Die analytische Bestimmung des Restmonomergehaltes erfolgt durch Flüssigextraktion der verwendeten Haftklebmassen und anschließender Kapillargaschromatographie.

#### Rheologie (Test D)

[0043] Die Messungen wurden mit dem Gerät Dynamic Stress Rheometer von Rheometrics durchgeführt. Bei 25°C wurde der Frequenzbereich von 0,1 bis 100 rad/s durchgeföhren. Der Temperatursweep wurde bei 10 rad/s in einem Temperaturbereich von -25°C bis 130°C gemessen. Alle Experimente wurden mit paralleler Plattenanordnung durchgeführt.

#### Gelpermeationschromatographie GPC (Test E)

[0044] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte durch folgendes Verfahren: Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  Å, ID 8,0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  sowie  $10^5$  und  $10^6$  mit jeweils ID 8,0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

#### Herstellung der Regler

[0045] Die Synthese des Dithiobenzoessäurebenzylesters erfolgte analog Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd E5, Teil 1, S. 912 und dort zitierten Literaturstellen.

[0046] 13,78 g (85,0 mmol) CDI und 10,0 g (81,9 mmol) Benzoessäure werden in 100 ml wasserfreiem DMF 2 h lang bei -10°C unter Feuchtigkeitsausschluß geröhrt. Anschließend versetzt man mit 10 ml (85 mmol) Benzylmercaptan und röhrt eine Stunde bei -10°C. Nach Zugabe von 100 ml Essigester wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, Essigester einrotiert und im Vakuum eingeeengt. Die Kristallisation liefert 11,64 g (62%)

Ausbeute) farbloser Nadeln des Thioester. Der Thioester wird ohne weitere Aufreinigung zur Herstellung des Dithioesters eingesetzt.

[0047] 11,32 g (49,6 mmol) Thioester und 20,37 g (50,36 mmol) Lawesson's Reagenz wurden in 150 ml wasserfreiem Toluol 17 h bei 110°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Nacht bei Raumtemperatur belassen wurde, saugte man den Überschuß von Lawesson's Reagenz ab und rotierte Toluol ein. Mit dem Laufmittel Dichlormethan/Petroleumether (1 : 1) wurde der Dithioester über eine mit Kieselgel 60 (Fa. Merck) aufgefüllte Trennsäule aufgereinigt. Nach Evaporation des Laufmittels wurden 11,79 g des Dithioesters isoliert (Ausbeute: 97%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,94–7,99 (d, 2 H), 7,24–7,49 (m, 8 H), 4,57 (s, 2 H).

[0048] Die Synthese des Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates erfolgt ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Communications 18(13), S. 1531–1536, 1988. Ausbeute nach Destillation: 72%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,20–7,40 (m, 10 H), 1,53, 1,59 (2 × d, 6 H), 3,71, 3,81 (2 × m, 2 H).

#### Herstellung der Beispiele

##### Beispiel 1

[0049] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat, 150 g Aceton und 0,2 g Dithiobenzoessäurebenzylester befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 150 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

##### Beispiel 2 (Referenz)

[0050] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat und 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3). Nach 6 und nach 8 h erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 12 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

##### Beispiel 3 (Referenz)

[0051] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat und 150 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h vergelte der Ansatz und die Polymerisation wurde abgebrochen.

##### Beispiel 4

[0052] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat, 150 g Aceton und 0,5 g Dodecanthiol befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 150 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

##### Beispiel 5

[0053] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat, 150 g Aceton und 0,6 g Dithioessigsäureethylester befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach



2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 150 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

5

## Beispiel 6

[0054] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 32 g N-tert.-Butylacrylamid, 180 g 2-Ethylhexylacrylat, 180 g n-Butylacrylat, 150 g Aceton und 0,4 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 150 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

10

15

## Beispiel 7

[0055] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 4 g Methylacrylat, 40 g N-tert.-Butylacrylamid, 348 g 2-Ethylhexylacrylat, 175 g Aceton und 0,2 g Dithiobenzoessäurebenzylester befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

20

25

## Beispiel 8

[0056] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 4 g Methylacrylat, 40 g N-tert.-Butylacrylamid, 348 g 2-Ethylhexylacrylat, 175 g Aceton und 0,5 g Dodecanthiol befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

30

35

## Beispiel 9

[0057] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 12 g Acrylsäure, 194 g 2-Ethylhexylacrylat, 194 g n-Butylacrylat, 175 g Aceton und 0,2 g Dithiobenzoessäurebenzylester befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

40

45

50

## Beispiel 10

[0058] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 12 g Acrylsäure, 194 g 2-Ethylhexylacrylat, 194 g n-Butylacrylat, 175 g Aceton und 0,5 g Dodecanthiol befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

55

60

## Beispiel 11

[0059] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 32 g t.-Butylacrylat, 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 175 g Aceton und 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g

65

Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

5

## Beispiel 12

[0060] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 32 g t.-Butylacrylat, 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 175 g Aceton und 0,5 g Dodecanthiol befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 175 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymerisat wurde mit den Testmethoden C und E analysiert.

15

## Beispiel 13

[0061] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 28 g Acrylsäure, 60 g Methylacrylat, 312 g 2-Ethylhexylacrylat, 200 g Aceton und 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 200 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 100 g der Haftklebmasse (bezogen auf den Feststoffanteil) mit 0,5 Gewichtsanteilen Aluminiumtriacetylacetonat gemischt und aus der Lösung auf einen mit einem Primer versehenen PET-Träger aufgetragen und für 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde klebtechnisch nach den Testmethoden A und B ausgewertet.

30

## Beispiel 14

[0062] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 40 g Acrylsäure, 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 200 g Aceton und 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt, anschließend wurden 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52™ (Fa DuPont), nach 1,30 h 0,4 g Vazo 52™ und nach 2 h 0,6 g Vazo 52™ hinzugegeben. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 200 g Aceton. Nach 24 und nach 36 erfolgte eine Zugabe von jeweils 0,4 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 100 g der Haftklebmasse (bezogen auf den Feststoffanteil) mit 0,5 Gewichtsanteilen Aluminiumtriacetylacetonat gemischt und aus der Lösung auf einen mit einem Primer versehenen PET-Träger aufgetragen und für 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde klebtechnisch nach den Testmethoden A und B ausgewertet.

45

## Resultate

[0063] Zur klebtechnischen Ausprüfung der Beispiele 1, 2 und 4, 5 und 6 wurden die Testmethoden A und B durchgeführt. Die Beispiele wurden aus Lösung auf einen mit einem Vorstrich (Primer) versehenen PET-Träger aufgetragen, wobei nach dem Trocknen für 10 Minuten bei 120°C der Massenauftrag 50 g/m<sup>2</sup> betrug. Anschließend wurden die Beispiele mit ES bei unterschiedlichen Dosen und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt (Es-Anlage der Fa. Cross-linking).

50

[0064] Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

55

60

65



Tabelle 1

Beispiel	M <sub>w</sub>	PD	Umsatz
1	488000	2.8	99,1 %
2	685000	4,6	99,4 %
3	-	-	-
4	585000	4.1	99,2 %
5	527000	3.2	99,0 %
6	446500	2,7	98,2 %

M<sub>w</sub>: mittleres Molekuargewicht (Gewichtsmittel) [g/mol]

PD: Polydispersität

[0065] Tabelle 1 belegt, daß eine Polymerisation in reinem Lösemittel (Beispiel 3) mit Problemen behaftet ist. Zum Erreichen eines hohen Umsatzes wird eine relativ große Menge Initiator benötigt, wobei nach bereits 4 h Reaktionszeit der Ansatz vergelt ist und die Polymerisation abgebrochen werden muß. Die Polymerisationen der Beispiele 1, 2 und 4 belegen, daß Regler die Vergelung verhindern und sich dennoch hohe Umsätze von > 98% durch eine Initiierung in mehreren Stufen und mit mehreren Initiatoren realisieren lassen. Dennoch eignen sich Alkohole, wie z. B. Isopropanol, nur bedingt, da dieser Regler nicht in die Haftklebmasse eingebaut wird und somit im Lösemittel verbleibt. Zur Aufkonzentration zum Hotmelt muß im Niederdruck ein Lösemittelgemisch abdestilliert. Der Durchsatz wird hier durch einen sich verändernden Siedepunkt stark vermindert. Thiole und Dithioester (Beispiele 1, 4, 5 und 6) werden dagegen während des Polymerisationsprozesses im Polymer eingebaut und beeinträchtigen nicht den Aufkonzentrationsprozeß. Neben diesen Kriterien ist ebenfalls das erzielbare mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung (Dispersität) von entscheidender Bedeutung für die klebtechnischen Eigenschaften. Die Beispiele 1, 5 und 6 belegen, daß Thioester die effizientesten Regler sind und somit die geringste Polydispersität für die entsprechende Polyacrylathafklebmasse erreichen.

[0066] Der Einfluß der Polydispersität auf die klebtechnischen Eigenschaften ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Beispiel	SSZ RT 10 N	KK-Stahl [N/cm]	ES-Dosis [kGy]
1	4150	4,6	20
2	840	4,5	20
4	1070	4,7	20
5	3170	4,6	40
6	3950	4,8	40

Masseauftrag: 50g/m<sup>2</sup>.

SSZ: Scherstandzeiten [min]

KK: Klebkraft auf Stahl

ES: Elektronenstrahlen

[0067] Mit dem Dithiobenzoesäurebenzylester wurde die höchste Scherfestigkeit im Vergleich zu den anderen Polymerisationsreglern erreicht. Da das mittlere Molekulargewicht im Vergleich zu den Referenzen mit 2 und 4 auf dem etwa identischen Niveau liegt, kann der positive Effekt der Kohäsionssteigerung der engen Molekulargewichtsverteilung zugeordnet werden.

[0068] Weiterhin belegen die Beispiele 5 und 6, daß auch mit niedrigerem mittleren Molekulargewicht durch die Thioesterregelung Acrylathafklebmassen hergestellt werden können, die durch die engere Molekulargewichtsverteilung trotzdem noch schester sind als die konventionell geregelten Beispiele 2 und 4 mit höherem mittleren Molekulargewicht.

[0069] Der Einsatz der erfindungsgemäßen Regler soll im folgenden durch weitere Beispiele unterlegt werden.

[0070] Zur klebtechnischen Ausprüfung der Beispiele 7–12 wurden die Testmethoden A und B durchgeführt. Die Beispiele 7–12 wurden im Unterdruck bei erhöhten Temperaturen vom Lösemittel befreit und als Hotmelt bei etwa 135°C aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse der Fa. Pröls auf einen mit einem Vorstrich (Primer) versehenen PET-Träger mit 50 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag aufgetragen. Zur Bestimmung der Fließviskosität wurde Testmethode D angewendet. Anschließend wurden die Beispiele mit ES bei unterschiedlichen Dosen und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt (Es-Anlage der Fa. Crosslinking).

[0071] Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

Beispiel	M <sub>w</sub>	PD	Umsatz
7	465000	2.7	99,3 %
8	702000	4,8	99,4 %
9	485000	2.9	99,2 %
10	698000	4,7	99,4%
11	440000	2.8	99,3 %
12	722000	4,7	99,2 %

M<sub>w</sub>: mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) [g/mol]

PD: Polydispersität

[0072] Tabelle 3 belegt, daß bei bedeutend niedrigerem mittleren Polymerisationsgrad die Polydispersität der mit Dithioester geregelten Acrylathftklebmassen deutlich unterhalb der Thiol-geregelten Klebmassen liegt. Ebenfalls lassen sich Trithiocarbonate als effiziente Regler einsetzen (Beispiel 11). Der Umsatz liegt in allen Reaktionen durch die verschiedenen Initiierungsstufen mit AIBN, Vazo 52™ und Perkadox 16™ über 99%. Zur klebtechnischen Beurteilung wurden die Muster aus der Schmelze beschichtet sowie durch Test D die Fließviskosität bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 4 aufgelistet:

Tabelle 4

Beispiel	SSZ (RT, 10 N)	KK-Stahl [N/cm]	η[Pa*s] bei 130 °C und 1 rad/s	ES-Dosis [kGy]
7	8020	4,8	4800	50
8	3565	4,9	5800	50
9	4195	4,9	3900	50
10	1575	5,0	4900	50
11	2350	4,7	3000	40
12	1045	4,8	4100	40

Masseauftrag: 50g/m²

SSZ: Scherstandzeiten [min]

KK: Klebkraft auf Stahl

η: Fließviskosität nach Test D

ES: Elektronenstrahlen

[0073] Die Fließviskosität korreliert mit der Polydispersität der einzelnen Polyacrylate. Durch engere Molekulargewichtsverteilung und das niedrigere Molekulargewicht sinkt die Fließviskosität und die Haftklebmassen lassen sich dementsprechend bedeutend einfacher aus der Schmelze beschichten. Ein weiterer positiver Aspekt ist, daß die Dithioester oder Trithiocarbonat-geregelten Polymere im Schertest eine höhere Kohäsion gegenüber den Thiol-geregelten Massen aufweisen. Die Klebkräfte bleiben von der Molekulargewichtsverteilung nahezu unbeeinflusst.

[0074] Im folgenden werden die Ergebnisse der Beispiele 11 und 12 ausgewertet. In Tabelle 5 sind die klebtechnischen Eigenschaften einer aus Lösung mit einem Trithiocarbonat geregelten Acrylathftklebmasse aufgetragen. Die Muster wurden thermisch mit einem Aluminium-chelat vernetzt. Die hohe Kohäsion der Klebmassen demonstriert, daß die erfindungsgemäßen Regler für konventionelle Polyacrylate zur Beschichtung aus der Lösung geeignet sind.

Tabelle 5

Beispiel	SSZ (RT, 10 N)	KK-Stahl [N/cm]
13	+10000	3,9
14	+10000	3,8

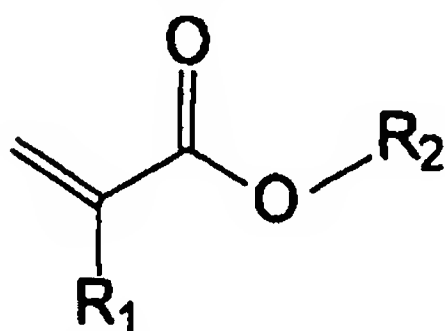
Masseauftrag: 50g/m<sup>2</sup>

SSZ: Scherstandzeiten [min]

KK: Klebkraft auf Stahl

### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - das Monomergemisch zur Herstellung der Polyacrylate zu mindestens 70 Gew.-% aus mindestens einem acrylischen Monomeren der allgemeinen Formel

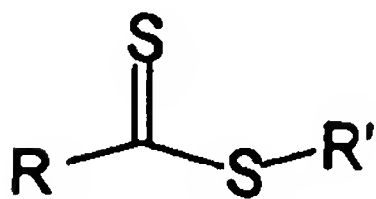


besteht, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2 = \text{H}$  oder eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen ist,

- die Monomere unter Anwesenheit zumindest eines radikalischen Initiators über eine freie radikalische Polymerisation mit zumindest einem Thioester als Polymerisationsregler polymerisiert werden,
- das mittlere Molekulargewicht der Polyacrylate im Bereich von 250.000 g/mol bis zu 1.000.000 g/mol liegt,
- die Molekulargewichtsverteilung der Polyacrylate  $M_w/M_n < 4$  ist.

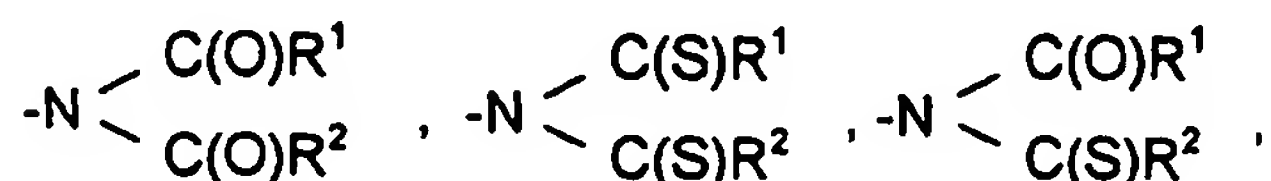
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - als Reaktionslösung eine zumindest 50%ige Lösung der Monomere unter Zusatz des Initiators bzw. der Initiatoren und des Thioesters bzw. der Thioester eingesetzt wird,
  - in einem Temperaturbereich von 50°C bis 90°C die radikalische Polymerisation durchgeführt wird,
  - während der Polymerisation mindestens einmal mit einem Initiator für radikalische Polymerisationen mit geringer Tendenz zur Seitenkettenbildung (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon < 5$  bei der aktuellen Reaktionstemperatur) nachinitiiert wird,
  - gegebenenfalls die Reaktion durch Verdünnung der Reaktionslösung je nach Viskosität des Polymerisats gesteuert wird,
  - eine kontrollierte Nachinitiiierung mit bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, eines Initiators mit erhöhter Tendenz zur Seitenkettenbildung (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon > 10$  bei der aktuellen Reaktionstemperatur) stattfindet,
  - die Polymerisation bis zu einem Umsatz  $> 90\%$ , bevorzugt  $> 95\%$  durchgeführt wird.

- Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Thioester Verbindungen der folgenden allgemeinen Strukturformel



eingesetzt werden, wobei R und R' unabhängig voneinander gewählt sind und R ein Rest aus einer der Gruppen i) bis iv) und R' ein Rest aus einer der Gruppen i) bis iii) ist:

- $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl-,  $\text{C}_2\text{--C}_{18}$ -Alkenyl-,  $\text{C}_2\text{--C}_{18}$ -Alkynyl-, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterocyclen,
- $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-R}^1$ ,  $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $-\text{NH-C(O)-R}^1$ ,  $-\text{NR}^1\text{-C(O)-R}^2$ ,  $-\text{NH-C(S)-R}^1$ ,  $-\text{NR}^1\text{-C(S)-R}^2$ ,



wobei R' und R2 unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind

iii)  $-\text{S-R}^3$ ,  $-\text{S-C(S)-R}^3$ ,

wobei  $\text{R}^3$  ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) ist,

iv)  $-\text{O-R}^3$ ,  $-\text{O-C(O)-R}^3$ ,

wobei  $\text{R}^3$  ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) ist.

- Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Monomergemisch zu einem Anteil von bis zu 30 Gew.-% aus Vinylverbindungen besteht, insbesondere aus einer oder mehreren Vinylverbindungen gewählt aus der folgenden Gruppe:



Vinylester, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Nitrile ethylenisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiatoren, welche zu Beginn zu der Monomermischung gegeben werden, solche mit geringer Tendenz zur Ausbildung von Seitenketten (Pfropfwirksamkeit  $\epsilon < 5$  bei der jeweils vorliegenden Temperatur der Reaktionslösung) gewählt werden, und/oder die Initiatoren zu einem Anteil von 0,001–1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Thioester mit einem Gewichts-Anteil von 0,001%–5%, insbesondere von 0,025% bis 0,25%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt wird, und/oder das molare Verhältnis von freiem radikalischen Initiator zu Thioester im Bereich von 50 : 1 und 1 : 1, insbesondere zwischen 10 : 1 und 2 : 1 liegt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat nach einem der oberen Ansprüche aus der Lösung auf einen Träger oder auf ein Trägermaterial als Schicht aufgetragen wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die derart hergestellten Polyacrylate zu einer Polyacrylatmasse aufkonzentriert werden, deren Lösungsmittelgehalt  $\leq 2$  Gew.-% ist, und diese dann als Heißschmelzmasse als Schicht auf einen Träger oder auf ein Trägermaterial aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die auf den Träger oder das Trägermaterial aufgetragene Polyacrylatschicht vernetzt wird, insbesondere durch thermische Behandlung.

10. Verwendung des nach einem der vorangehenden Ansprüche hergestellten Polyacrylates als Haftklebmasse.

11. Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf einem Träger aufgetragenen Polyacrylathaftklebmasse nach Anspruch 10.